

Wäßrige Primärdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wäßrige Primärdispersionen, die
5 dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel
und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmessers \leq
500 nm enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues
Verfahren zur Herstellung der neuen wäßrigen Primärdispersionen durch
radikalische Mikro- und Miniemulsionspolymerisation. Des weiteren betrifft die
10 vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen wäßrigen Primärdispersionen
zur Herstellung neuer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.
Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in der Automobilerst- und
-reparatlackierung, der Möbellackierung und der industriellen Lackierung,
15 inklusive Container Coating, Coil Coating und Beschichtung elektrotechnischer
Bauteile.

Mikro- und Miniemulsionen sind Dispersionen aus Wasser, einer Ölphase und
einer oder mehreren oberflächenaktiven Substanzen, die eine Tröpfchengrößen
20 von 5 bis 50 nm (Mikroemulsionen) oder von 50 bis 500 nm aufweisen. Dabei
gelten Mikroemulsionen als thermodynamisch stabil, wogegen die
Miniemulsionen als metastabil angesehen werden (vgl. Emulsion Polymerization
and Emulsion Polymers, Editoren. P. A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, John
Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, 1997, Seiten 700 und
25 folgende; Mohamed S. El-Aasser, Advances in Emulsion Polymerization and
Latex Technology, 30th Annual Short Course, Volume 3, June 7-11, 1999,
Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania,
U.S.A.). Beide Arten von Dispersionen finden in der Technik breite Anwendung
beispielsweise in Reinigern, Kosmetika oder Körperpflegeprodukten. Sie können

aber auch anstelle der üblichen Makroemulsionen, bei denen Tröpfchengrößen >1.000 nm vorliegen, für Polymerisationsreaktionen verwendet werden.

Die Herstellung wäßriger Primärdispersionen mit Hilfe der radikalischen Miniemulsionspolymerisation ist beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/02466 oder den deutschen Patentschriften DE 196 28 143 A 1 und DE 196 28 142 A 2 bekannt. Bei diesen bekannten Verfahren können die Monomeren in der Gegenwart unterschiedlicher niedermolekularer, oligomerer oder polymerer hydrophober Substanzen oder Costabilisatoren copolymerisiert werden (vgl. DE 196 28 142 A 2). Außerdem können hydrophobe, in Wasser wenig lösliche organische Hilfsmittel wie Weichmacher, Verbesserer der Klebrigkeit der resultierenden Verfilmung, Filmbildehilfsmittel, d.h. Koaleszenzmittel, oder sonstige nicht näher spezifizierte organische Additive in die Monomertröpfchen der Miniemulsion eingearbeitet werden (vgl. DE 196 28 143 A 1).

Des weiteren sind wäßrige Beschichtungsstoffe auf der Basis von wäßrigen Primärdispersionen, die feste Kern-Schale-Partikel enthalten und durch Miniemulsionspolymerisation von Monomeren in der Gegenwart hydrophober Polymere hergestellt worden sind, aus den Patentschriften EP 0 401 565 A1, WO 97/49739 oder EP 0 755 946 A 1 bekannt.

Obwohl die bekannten wäßrigen Primärdispersionen und Beschichtungsstoffe bereits zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, können noch immer Probleme bei der Filmbildung auftreten, die durch Anwendung der üblichen und bekannten Koaleszenzmittel in der Mikro- und Miniemulsionspolymerisation nicht in vollem Umfang behoben werden konnten. Auch die üblicherweise angewandten Costabilisatoren können noch keine befriedigende Lösung bieten.

Die nachträgliche Einarbeitung der Koaleszenzmittel in die wäßrigen Primärdispersionen kann darüber hinaus auch noch zur Koagulation der Dispersionen führen, so daß sie für anspruchsvolle Verwendungszwecke, wie die Herstellung dekorativer und/oder schützender Beschichtungen, nur noch sehr
5 eingeschränkt oder gar nicht mehr verwendbar sind.

Die Verwendung polyhydroxyfunktionalisierter cyclischer und/oder acyclischer Alkane mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül geht aus den oben genannten Patentschriften nicht hervor.

10

Unbefriedigende Filmbildungseigenschaften und die Gefahr der Koagulation stehen aber der breiten Verwendung der bekannten wäßrigen Primärdispersionen und der hieraus hergestellten Beschichtungsstoffe entgegen. Dies gilt auch für die entsprechenden Klebstoffe und Dichtungsmassen.

15

In der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 199 59 923.8 wird die kontrollierte radikalische Mikro- und Miniemulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in der Gegenwart von Vernetzungsmitteln für die aus den Monomeren resultierenden
20 Copolymerisate beschrieben. Die Verwendung polyhydroxyfunktionalisierter cyclischer und/oder acyclischer Alkane mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül wird in der oben genannten Patentschrift nicht angesprochen.

Polyhydroxyfunktionalisierte cyclische und/oder acyclische Alkane mit 9 bis 16
25 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie die stellungsisomeren Diethyloctandiole, sind bereits als Reaktivverdünner für die thermische Härtung in thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen (vgl. die vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 198 09 643 A 1), in Bautenanstrichstoffen, als Reaktionsmedium für die Herstellung von
30 Acrylatcopolymerisaten oder als Synthesebaustein für die Herstellung von

Oligomeren und Polymeren verwendet worden (vgl. die nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen DE 198 50 243, 198 55 167.3, 199 24 674.2, 199 38 758.3, 199 40 855.6 oder 199 45 574.0). Die Verwendung polyhydroxyfunktionalisierter cyclischer und/oder acyclischer Alkane mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül wird weder in der oben genannten Patentschrift beschrieben noch in den nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen angesprochen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Filmbildungseigenschaften der bisher bekannten wäßrigen Primärdispersionen und der hieraus hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu verbessern, so daß sie breiter angewandt werden können, als es bislang möglich war. Außerdem sollen die betreffenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen eine im Vergleich zum Stand der Technik verringerte Kocheigenschaft haben. Insbesondere die hieraus hergestellten Beschichtungen sollen im Vergleich zu den bekannten Beschichtungen einen höheren Glanzgrad, weniger Schleier und eine von optisch störenden Strukturen freie Oberfläche aufweisen. Dabei sollen die Vorteile der bisher bekannten wäßrigen Primärdispersionen und der hieraus hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in vollem Umfang erhalten bleiben.

Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren der Mikro- und Miniemulsionspolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere zu finden, das in einfacher Weise wäßrige Primärdispersionen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil, insbesondere mit verbesserten Filmbildungseigenschaften, liefert.

Demgemäß wurde die neuen wäßrigen Primärdispersionen, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmessers \leq

500 nm, herstellbar durch radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers (A) in der Gegenwart mindestens eines polyhydroxyfunktionalisierten cyclischen und/oder acyclischen Alkans mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül, gefunden, die im folgenden
5 als „erfindungsgemäße Primärdispersionen“ bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung wäßriger Primärdispersionen, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines
10 Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, gefunden, bei dem man mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (A) in der Gegenwart mindestens eines polyhydroxyfunktionalisierten cyclischen und/oder acyclischen Alkans mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül in einer Mikro- oder Miniemulsion radikalisch (co)polymerisiert und das im folgenden als „erfindungsgemäßes Verfahren“
15 bezeichnet wird.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
20 Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, durch die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden polyhydroxyfunktionalisierten Alkane den Ablauf der (Co)Polymerisation nicht
25 stören und auch nicht zu einer Koagulation der erfindungsgemäßen Primärdispersionen führen. Insbesondere war es überraschend, daß das erfindungsgemäße Verfahren die erfindungsgemäßen Primärdispersionen in besonders einfacher Weise gezielt liefert, ohne daß hierbei die vorstehend beschriebenen, vom Stand der Technik her bekannten Probleme auftreten. Dabei
30 kann das erfindungsgemäße Verfahren in überraschend breiter Weise variiert

werden, so daß erfindungsgemäße Primärdispersionen in Batch-Fahrweise hergestellt und direkt als thermisch vernetzbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet werden können.

- 5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben. Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten,
10 d. h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Hydrophilie«, »Hydrophobie«, Seiten 294 und 295, verwiesen.

15

- Erfindungsgemäß enthalten die Primärdispersionen dispergierte und/oder emulgierte feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel. Die Größe der Polymerpartikel oder der dispergierten Kern-Schale-Partikel ergibt sich direkt aus dem nachfolgend beschriebenen
20 erfindungsgemäßen Verfahren. Hierbei liegt der mittlere Teilchendurchmesser unter 500 nm. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 500 nm, bevorzugt 50 bis 400 nm und ganz besonders bevorzugt 100 bis 350 nm.

- Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen weisen einen vorteilhaft hohen
25 Feststoffgehalt, beispielsweise von über 20 Gew.-%, bevorzugt über 30 Gew.-%, auf. Es können sogar Feststoffgehalte von über 40 Gew.-% erzielt werden. Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen haben eine geringe Viskosität, auch bei hohem Feststoffgehalt, was einen weiteren besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Primärdispersionen und der hieraus hergestellten

erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen darstellt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kern-Schale-Partikel resultieren aus der
5 Pffropfmischpolymerisation organischer Feststoffe und der nachstehend
beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren (A).
Vorzugsweise handelt es sich bei den organischen Feststoffen um hydrophobe
Polymere, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 401 565 A 1, Seite 3,
Zeilen 5, bis Seite 4, Zeile 50, WO 97/49739, Seite 4, Zeilen 19, bis Seite 5, Zeile
10 3, oder EP 0 755 946 A 1, Seite 3, Zeile 26, bis Seite 5, Zeile 38, beschrieben
werden. Diese hydrophoben Polymere können auch nach dem erfindungsgemäßen
Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen können auch eine bimodale
15 Teilchengrößenverteilung aufweisen, bei der 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1,0
bis 50 Gew.-%, der aus den Monomeren (A) resultierenden (Co)Polymerisaten
eine Teilchengröße, bestimmt mit einer analytischen Ultrazentrifuge, von 20 bis
500 nm, insbesondere 50 bis 300 nm haben, und 20 bis 99,9 Gew.-%,
insbesondere 50 bis 99 Gew.-% des Copolymerisats, eine Teilchengröße von 200
20 bis 1.500 nm, insbesondere 300 bis 900 nm haben, wobei sich die Teilchengrößen
um mindestens 50 nm, insbesondere um mindestens 100 nm, ganz besonders
bevorzugt um mindestens 200 nm unterscheiden. Hinsichtlich der Meßmethode
wird ergänzend auf die Zeilen 5 bis 9, der Seite 6 der deutschen Patentanmeldung
DE 196 28 142 A 1 verwiesen.

25

Erfindungsgemäß werden die in den erfindungsgemäßen Primärdispersionen
enthaltenen Partikel aus mindestens einem Monomeren (A) in der Gegenwart
mindestens eines polyhydroxyfunktionalisierten cyclischen und/oder acyclischen
Alkans mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül hergestellt.

30

Die funktionalisierten Alkane leiten sich ab von verzweigten, cyclischen oder acyclischen Alkanen mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen, welche jeweils das Grundgerüst bilden.

5 Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 9 Kohlenstoffatomen sind 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan oder Isopropyl-cyclohexan.

10 Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 10 Kohlenstoffatomen sind 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan oder 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 11 Kohlenstoffatomen sind 2,4,5,6-

15 Tetramethyl-heptan oder 3-Methyl-6-ethyl-octan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 12 Kohlenstoffatomen sind 4-Methyl-7-ethyl-nonan, 4,5-Diethyl-octan, 1'-Ethyl-butyl-cyclohexan, 3,5-Diethyl-octan oder 2,4-Diethyl-octan.

20

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 13 Kohlenstoffatomen sind 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan oder 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan.

Ein Beispiel eines geeigneten Alkans dieser Art mit 14 Kohlenstoffatomen ist 3,4-

25 Dimethyl-7-ethyl-decan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 15 Kohlenstoffatomen sind 3,6-Diethyl-undecan oder 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 16 Kohlenstoffatomen sind 3,7-Diethyl-dodecan oder 4-Ethyl-6-isopropyl-undecan.

Von diesen Grundgerüsten sind die Alkane mit 10 bis 14 und insbesondere 12
5 Kohlenstoffatomen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Von diesen sind wiederum die Octanderivate ganz besonders vorteilhaft.

Für die Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die funktionalisierten Alkane einen
10 Siedepunkt von über 200, vorzugsweise 220 und insbesondere 240°C aufweisen. Darüberhinaus sollen sie eine niedrige Verdampfungsrate haben.

Für die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist es von Vorteil, wenn die funktionalisierten Alkane acyclisch sind.

15

Die funktionalisierten Alkane weisen im allgemeinen primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen auf. Für die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ist es von Vorteil, wenn primäre und sekundäre Gruppen in einer Verbindung vorhanden sind.

20

Ganz besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe werden erhalten, wenn die Diole stellungsisomere Dialkyloctandiole, insbesondere stellungsisomeren Diethyloctandiole, sind.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole enthalten eine lineare C₈-Kohlenstoffkette.

Bezüglich der beiden Ethylgruppen weist die C₈-Kohlenstoffkette das folgende Substitutionsmuster auf: 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 3,4, 3,5, 3,6 oder 4,5.

30 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die beiden Ethylgruppen in 2,4-Stellung stehen, d. h., daß es sich um 2,4-Diethyloctandiole handelt.

Bezüglich der beiden Hydroxylgruppen weist die C₈-Kohlenstoffkette das folgende Substitutionsmuster auf: 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 4,5, 4,6, 4,8, 5,6, 5,7, 5,8, 6,7, 6,8 oder 7,8.

- 5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die beiden Hydroxylgruppen in 1,5-Stellung stehen, d. h., daß es sich um Diethyloctan-1,5-diole handelt.

Die beiden Substitutionsmuster werden in beliebiger Weise miteinander kombiniert, d. h., daß es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden
10 Diethyloctandiolen um

2,3-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

15

2,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 20 2,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 2,6- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
25 2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

- 2,7- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
30 5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

3,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

5

3,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

10 3,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol oder um

4,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -
15 2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -
5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol handelt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole
können als einzelne Verbindungen oder als Gemische von zwei oder mehr
20 Diethyloctandiolen verwendet werden.

Ganz besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung von 2,4-Diethyloctan-
1,5-diol.

25 Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten stellungsisomeren
Diethyloctandiole sind an sich bekannte Verbindungen und können mit Hilfe
üblicher und bekannter Synthesemethoden der Organischen Chemie wie die
basenkatalysierte Aldolkondensation hergestellt werden oder sie fallen als
Nebenprodukte chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-
30 hexanol an.

Die Menge an funktionalisierten Alkanen, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen angewandt werden, kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Einzelfalls.

- 5 D.h., nach oben ist die Menge vor allem dadurch begrenzt, daß die Bildung der Mikro- oder Miniemulsion nicht erschwert und/oder ihre Stabilität nicht verringert und/oder die (Co)Polymerisation der Monomeren (A) nicht nachteilig beeinflußt werden darf. Nach unten ist die Menge dadurch begrenzt, daß soviel an funktionalisierten Alkanen verwendet werden muß, daß sich die
- 10 erfindungsgemäßen technischen Effekte zuverlässig einstellen. Vorzugsweise werden die funktionalisierten Alkane in einer Menge von, bezogen auf die Gesamtmenge der betreffenden erfindungsgemäßen Primärdispersion, 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 18, besonders bevorzugt 0,3 bis 15, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 13 und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% verwendet.

15

Die wesentliche Ausgangsverbindung für die erfindungsgemäßen Primärdispersionen und für das erfindungsgemäße Verfahren ist mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (A).

- 20 Vorzugsweise wird hierbei mindestens ein Monomer (A) verwendet, das reaktive funktionelle Gruppen (a) enthält, die mit Gruppen (a) der eigenen Art oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (b) thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Diese Gruppen (a) oder (a) und (b) können in den aus den Monomeren (A) resultierenden (Co)Polymerisaten
- 25 vorliegen, die dann selbstvernetzende Eigenschaften haben. Dem entsprechend sind auch die betreffenden erfindungsgemäßen Primärdispersionen und die hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen selbstvernetzend.

Die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (b) können aber auch in den nachstehenden beschriebenen Vernetzungsmitteln vorliegen, die den erfindungsgemäßen Primärdispersionen vor, während und/oder nach ihrer Herstellung zugegeben werden. Die betreffenden erfindungsgemäßen
 5 Primärdispersionen und die hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sind somit fremdvernetzend.

Zu den Begriffen „selbstvernetzend“ und „fremdvernetzend“ wird noch ergänzend
 10 auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, verwiesen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (a) und (b) sind in der folgenden Übersicht
 15 zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

20

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (a) und (b)

Monomer (A) und Vernetzungsmittel

oder

25 Vernetzungsmittel und Monomer (A)

-SH

-C(O)-OH

-NH₂

-C(O)-O-C(O)-



30

$-\text{OH}$ $-\text{NCO}$ $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ 5 $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ $-\text{CH}_2-\text{OH}$ $>\text{NH}$ $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$

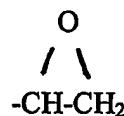
10

 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ $-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R})_2$

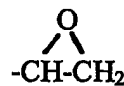
15

 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(-\text{C}(\text{O})\text{OR})_2$ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(-\text{C}(\text{O})\text{OR})(-\text{C}(\text{O})-\text{R})$ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}'\text{R}''$

20

 $= \text{Si}(\text{OR})_2$ 

25

 $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 

30

Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (a) oder (a) und (b) richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Lagerung erfindungsgemäßen Primärdispersionen keine unerwünschten Reaktionen eingehen und/oder gegebenenfalls eine zusätzliche Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören
5 oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen Vernetzungstemperaturen von Raumtemperatur bis 180 °C angewandt. Es werden
10 daher vorzugsweise Monomere (A) mit Thio-, Hydroxyl-, Methylol-, Methylolether, N-Methylol- N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxygruppe, insbesondere aber Amino-, Alkoxymethylamino- oder Hydroxylgruppen, speziell Hydroxylgruppen, einerseits und Vernetzungsmittel mit Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierten
15 Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, N-Methylol- N-Alkoxymethylamino-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, insbesondere aber blockierte Isocyanat-, Urethan- oder Methylolethergruppen, andererseits angewandt. Für die Herstellung selbstvernetzender erfindungsgemäßer Primärdispersionen werden vorzugsweise
20 Methylol-, Methylolether, N-Methylol- N-Alkoxymethylaminogruppen eingesetzt.

Werden besonders reaktive komplementäre Gruppen (a) oder (b), wie Isocyanatgruppen verwendet, werden die sie enthaltenden Bestandteile,
25 vorzugsweise die Vernetzungsmittel erst kurz vor der Verwendung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen zur Herstellung der betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, den erfindungsgemäßen Primärdispersionen zugesetzt. Diese erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen werden von der Fachwelt
30 auch als Zwei- oder Mehrkomponentensysteme bezeichnet.

Werden weniger reaktive komplementäre Gruppen (a) oder (b) verwendet, werden die sie enthaltenden Bestandteile vorzugsweise vor der Herstellung oder während der Herstellung den erfindungsgemäßen Primärdispersionen zugesetzt, so daß sie
 5 von vorherein in den hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen enthalten sind. Diese erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen werden von der Fachwelt auch als Einkomponentensysteme bezeichnet.

10 Beispiele geeigneter Monomere (A) sind

- a1) im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-
 15 Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie
 20 Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie
 25 Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Im Rahmen der
 30 vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an

höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen.

- a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether (hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß); N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat oder N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat und -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat und -methacrylat;

- a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a3) nicht als die alleinigen Monomeren (A) verwendet, sondern stets in Verbindung mit anderen Monomeren (A) und dies auch nur in solch geringen Mengen, daß die Monomeren (a3) nicht außerhalb der Tröpfchen der Miniemulsion polymerisieren.
- a4) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester (a4) können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, insbesondere aber Versatic®-Säuren (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg

Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606), eingesetzt.

- 5 a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung
- 10 verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird.
- a6) Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien,
- 15 Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.
- a7) (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-
- 20 Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;
- a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der
- 25 Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.
- a9) Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol; Vinylbenzoesäure
- 30 (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-

Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere) und/oder p-Vinylbenzolsulfonsäure.

a10) Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

5

a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon; Vinylether
10 wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

15 a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

- a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

und/oder

- a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure (vgl. Monomere a2).

Weitere Beispiele geeigneter Monomere (A) gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 2, Zeile 50, bis Seite 3, Zeile 7, hervor.

- Im Grunde kann jedes der vorstehend genannten Monomeren (a1) bis (a14), ausgenommen das Monomer (a3), für sich alleine polymerisiert werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, mindestens zwei Monomere (A) zu verwenden, weil hierdurch das Eigenschaftsprofil der resultierenden Copolymerisate in besonders vorteilhafter Weise sehr breit variiert und dem

jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Primärdispersionen ganz gezielt angepaßt werden kann.

Vorzugsweise werden die Monomeren (A) so ausgewählt, daß
 5 (Meth)Acrylatcopolymerisate resultieren, deren Eigenschaftsprofil in erster Linie von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylaten bestimmt wird. Als Comonomer (A) werden dann bevorzugt vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (a9), insbesondere Styrol, verwendet.

10 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Primärdispersionen, Beschichtungsstoffe und Dichtungsmassen resultieren, wenn für die Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen noch mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (B), das von den vorstehend beschriebenen Monomeren (A) verschieden ist, verwendet wird.

15

Für das erfindungsgemäße Verfahren hat die Mitverwendung von (B) noch den zusätzlichen wesentlichen Vorteil, daß es in Batch-Fahrweise durchgeführt werden kann, ohne daß hierbei eine Überhitzung der Reaktionsmischung oder gar ein Durchgehen des Reaktors eintritt.

20

Das erfindungsgemäß zu verwendende olefinisch ungesättigte Monomer (B) hat die allgemeine Formel I:



25

In der allgemeinen Formel I stehen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, mit der
 30 Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte

oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl,
5 iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

10 Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

15

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenylyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-
20 diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl-
25 oder -Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

5 Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten,
10 insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre
15 Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino.

20 Beispiele für besonders bevorzugt verwendete Monomere (B) sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol).

25 Die Monomeren (B) können einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Monomeren (B) verwendet werden.

Sofern verwendet, liegt der Anteil der Monomeren (B) an dem
30 Monomerengemisch (A) und (B), jeweils bezogen auf das Gemisch,

vorzugsweise bei 0,01 bis 10, bevorzugt bei 0,1 bis 9,0, besonders bevorzugt bei 0,15 bis 8,0, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 7,0 und insbesondere 0,25 bis 6,0 Gew.-%.

- 5 Hinsichtlich der Reaktionsführung und der Eigenschaften der resultierenden Copolymerisate, insbesondere der Acrylatcopolymerisate, ist Diphenylethylen von ganz besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.
- 10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Monomere (A) sowie gegebenenfalls (B) werden in Gegenwart mindestens eines wasser- und/oder öllöslichen, Radikale bildenden Initiators miteinander zu Copolymerisaten umgesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder
- 15 tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate wie Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie
- 20 Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben. Es können auch Kombinationen dieser Initiatoren eingesetzt werden.
- 25
- Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (A) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und
- 30 insbesondere 1,0 bis 13 Gew.-% beträgt.

Ganz besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Primärdispersionen, Beschichtungsstoffe und Dichtungsmassen resultieren, wenn die Monomeren (A) und gegebenenfalls (B) in der Gegenwart mindestens eines hydrophoben Vernetzungsmittels (co)polymerisiert werden. Vorzugsweise enthalten die hydrophoben Vernetzungsmittel die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (a) oder (b), die mit den in den resultierenden (Co)Polymerisaten vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (a) oder (b) Vernetzungsreaktionen eingehen. Die resultierenden erfindungsgemäßen Primärdispersionen enthalten die Vernetzungsmittel in besonders guter Verteilung, weswegen die Vernetzungsreaktionen besonders gut ablaufen, so daß weniger Vernetzungsmittel verwendet werden können als in den entsprechenden Dispersionen, die nach Verfahren des Standes der Technik hergestellt worden sind. Außerdem können die resultierenden erfindungsgemäßen Primärdispersionen direkt als erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet werden.

Beispiele besonders gut geeigneter hydrophober Vernetzungsmittel sind blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine oder vollständig veretherte Aminoplastharze.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel für die Herstellung der blockierten Polyisocyanate sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel:

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat,
5 Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol,
10 Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff,
15 Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan,
20 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
25
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin
30 oder Butylphenylamin;

- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-
5 thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 10 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 15 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 20 xvi) substituierte Pyrazole, insbesondere Dimethylpyrazol, oder Triazole; sowie
- xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

25

Beispiele geeigneter zu blockierender organischer Polyisocyanate sind insbesondere die sogenannten Lackpolyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5

Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000.

Beispiele geeigneter zu blockierender Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-,
5 Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Urettdiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

10

Vorzugsweise werden zur Herstellung der zu blockierenden Polyisocyanate aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Diisocyanate, abgeleitet von
15 Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan; oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen
20 hieraus eingesetzt.

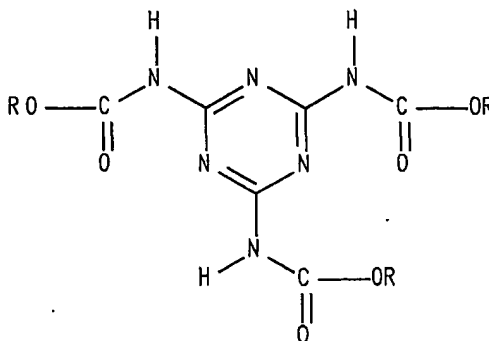
25 Die Diisocyanate können als solche ebenfalls zur Herstellung blockierter Diisocyanate verwendet werden. Vorzugsweise werden sie indes nicht alleine, sondern im Gemisch mit den Polyisocyanaten verwendet.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Urettdion- und/oder
30 Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten

auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

- 5 Beispiele für besonders gut geeignete vollständig veretherte Aminoplastharze sind Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze. Hierbei kann jedes für Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das
- 10 Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder
- 15 Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US 4 710 542 A 1 und EP 0 245 700 B 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology
- 20 Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Die besonders gut geeigneten Tris(alkoxycarbonylamino)triazine wiesen die folgende Formel auf:



- 5 Beispiele für besonders gut geeignete Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A 1 oder der EP 0 624 577 A 1 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.
- 10 Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.
- 15 Von den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln bieten die blockierten Polyisocyanate besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Verhältnis der Monomeren (A),
 20 die komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (a) oder (b) enthalten, zu den Vernetzungsmitteln sehr breit variieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Molverhältnis von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (a) oder (b) in (A) zu komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (a) oder (b) in den Vernetzungsmitteln bei 5,0 : 1,0 bis 1,0 : 5,0, bevorzugt 4,0 : 1,0 bis 1,0 :

4,0, besonders bevorzugt 3,0 : 1,0 bis 1,0 : 3,0 und insbesondere 2,0 : 1 bis 1 : 2,0 liegt. Besondere Vorteile resultieren, wenn das Molverhältnis bei etwa oder genau 1,0 : 1,0 liegt.

- 5 Neben den vorstehend beschriebenen hydrophoben Vernetzungsmitteln können bei der (Co)Polymerisation der erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren (A) sowie gegebenenfalls (B) auch noch von den Vernetzungsmitteln verschiedene hydrophobe Verbindungen zugegen sein. Diese hydrophoben Verbindungen werden von der Fachwelt auch als Costabilisatoren bezeichnet.

10

- Bei den hydrophoben Verbindungen handelt es sich um wasserunlösliche niedermolekulare, oligomere oder polymere Substanzen. Beispiele geeigneter hydrophober Verbindungen sind Ester von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit
- 15 Alkoholen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Ester von Vinyl- und/oder Allylalkohol mit 12 bis 30 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisenden Alkanmonocarbon-, sulfon- und/oder phosphonsäuren; Amide von 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden alpha,beta-monoolefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylaminen mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- 20 Makromomere auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen mit im statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; Polysiloxanmakromomere mit im statistischen Mittel mindestens einer, insbesondere endständigen, olefinisch ungesättigten Gruppe im Molekül; oligomere und/oder polymere Polymerisations-
- 25 , Polykondensations- und/oder Polyadditionsprodukte; wasserunlösliche Molekulargewichtsregler, insbesondere Mercaptane; aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische halogenierte und/oder nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe; Alkanole und/oder Alkylamine mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Organosilane und/oder -siloxane; pflanzliche,
- 30 tierische, halbsynthetische und/oder synthetische Öle; hydrophobe Farbstoffe.

Weitere Beispiele geeigneter hydrophober Verbindungen bzw. Costabilisatoren sowie die Mengen, in denen sie vorteilhafterweise angewandt werden, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 4, Zeilen 37 bis 59, bekannt.

5

Des weiteren können die erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren (A) sowie gegebenenfalls (B) in der Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden (co)polymerisiert werden. Beispiele geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide sowie die Mengen, in denen sie vorteilhafterweise
10 angewandt werden, gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeilen 8 bis 48, hervor.

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist das aus den Monomeren (A) sowie gegebenenfalls (B) gebildete (Co)Polymerisat keinerlei Beschränkungen
15 unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die (Co)Polymerisation so geführt, daß eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 12 , besonders bevorzugt ≤ 10 und insbesondere ≤ 7 resultiert.

20 Werden die Comonomeren (B) mit verwendet, ergibt sich als noch ein weiterer zusätzlicher Vorteil, daß nämlich die Molekulargewichte der Copolymerisate durch die Wahl des Verhältnisses von Monomer (A) zu Monomer (B) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar sind. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Monomer (B) das Molekulargewicht, und zwar derart,
25 daß je größer der Anteil an Monomer (B) ist, desto geringer ist das erhaltene Molekulargewicht.

Als Reaktoren für die (Co)Polymerisationsverfahren kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren
30 oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE 1 071 241

B 1 oder EP 0 498 583 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht. Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in Rührkesseln oder Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so
5 ausgelegt werden, daß auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt.

- 10 Erfindungsgemäß wird die Copolymerisation in einem wäßrigen Medium durchgeführt.

Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium außer den vorstehend im Detail beschriebenen Vernetzungsmitteln
15 sowie gegebenenfalls hydrophoben Verbindungen und/oder Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden übliche und bekannte Lackadditive und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten, sofern diese nicht die (Co)Polymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen. Im
20 Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt.

Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.
25

Die (Co)Polymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 30 bis 95°C, ganz besonders bevorzugt 50 bis 90 °C, gewählt wird.

Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomere (A) sowie gegebenenfalls (B) kann die (Co)Polymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden. Hierbei können in Einzelfällen auch höhere Temperaturen
5 als 95°C angewandt werden.

Hierbei erweist sich als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß es auch in batch-Fahrweise durchgeführt werden kann. Ansonsten können auch die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 4, Zeilen 6
10 bis 36, beschriebenen Fahrweisen angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die (Co)Polymerisation in einer Mikro- oder Miniemulsion, insbesondere einer Miniemulsion, durchgeführt. Hierbei liegt der mittlere Teilchendurchmesser der emulgierten Monomertröpfchen unter 500 nm.
15 Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 500 nm, bevorzugt 50 bis 400 nm und ganz besonders bevorzugt 100 bis 350 nm. Bei dem Teilchendurchmesser handelt es sich um den sogenannten z-mittleren Teilchendurchmesser, der mittels der Photonenkorrelationsspektroskopie nach dem Prinzip der dynamischen, quasielastischen Lichtstreuung bestimmt wird. Hierfür kann beispielsweise ein
20 Coulter N4 Plus Particle Analyzer der Firma Coulter Scientific Instruments oder ein PCS Malvern Zetasizer 1000 benutzt werden. Üblicherweise wird die Messung an einer wäßrigen Emulsion, welche 0,01 Gew.-% der emulgierten Monomertröpfchen enthält, durchgeführt. Die wäßrige Emulsion enthält des weiteren in der wäßrigen Phase die entsprechenden Monomeren in gelöster Form
25 (bis zur Sättigung), damit sich die emulgierten Monomertröpfchen nicht auflösen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so ausgeführt werden, daß die vorstehend beschriebene bimodale Teilchengrößenverteilung resultiert. Verfahren zur Herstellung bimodaler Teilchengrößenverteilungen sind auf dem hier in Rede
30 stehenden technologischen Gebiet üblich und bekannt. Vorzugsweise wird das in

der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 28 142, Seite 5, Zeilen 31 bis 49, beschriebene Saat-Verfahren angewandt.

Die Herstellung der Miniemulsion im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren der Dispergierung oder Emulgierung in einem hohen Scherfeld. Beispiele geeigneter Verfahren werden in den Patentschriften DE 196 28 142 A 1, Seite 5, Zeilen 1 bis 30, DE 196 28 143 A 1, Seite 7, Zeilen 30 bis 58, oder EP0 401 565 A 1, Zeilen 27 bis 51, beschrieben.

10

Die erfindungsgemäßen Primärdispersionen dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder werden direkt als solche verwendet, was ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Primärdispersionen ist.

15

Bevorzugt werden sie als erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, besonders bevorzugt als Füller, Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke, ganz besonders bevorzugt als Klarlacke, verwendet. Für diese Verwendungszwecke kann den erfindungsgemäßen Primärdispersionen vor, während und/oder nach
20 ihrer Herstellung noch mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen zugesetzt werden. Hierbei werden vor oder während der Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen nur solche Lackadditive zugesetzt, die die Miniemulsionspolymerisation nicht stören oder gar ganz inhibieren. Der Fachmann kann solche Lackadditive anhand seines allgemeinen
25 Fachwissens identifizieren. Vorzugsweise werden die genannten Lackadditive nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Primärdispersionen zugesetzt.

Beispiele geeigneter Lackadditive sind Pigmente, wie sie in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176,
30 »Effektpigmente«; Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis

»Metallpigmente«; Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis
»Eisenoxidschwarz«; Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis
»Pigmentsvolumenkonzentration«; Seite 563, »Thioindigo-Pigmente«; und Seite
567, »Titandioxid-Pigmente«; beschrieben werden. Diese Additive werden
5 verwendet, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Füller,
Unidecklacke oder Wasserbasislacke, insbesondere aber als Wasserbasislacke im
Rahmen des sogenannten Naß-in-naß-Verfahrens (vgl. beispielsweise das
europäische Patent EP 0 089 497 B 1) zur Herstellung farb- und/oder
effektgebender Mehrschichtlackierungen verwendet werden. Sie entfallen
10 naturgemäß, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Klarlacke,
beispielsweise im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens verwendet werden.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive, die sowohl in den pigmentierten
Lacken als auch in den nicht pigmentierten verwendet werden können, sind
15 oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte
und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute
Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der
Patentschrift DE 197 36 535 A 1 beschriebenen, Polyester, insbesondere die in
den Patentschriften DE 40 09 858 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen,
20 Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-
Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester,
Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den Patentschriften EP 0 521
928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 730 613 A 1 oder DE 44 37
535 A 1 beschriebenen, oder Polyharnstoffe

25

Weitere Beispiele geeigneter Additive sind organische und anorganische
Füllstoffe, thermisch härtbare Reaktiverdünner, niedrig siedende und/oder
hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“), UV-Absorber,
Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren,
30 Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive,

Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde Additive oder Flammschutzmittel. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, 5 Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Sollen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch mit aktinischer Strahlung härtbar sein (Dual Cure), enthalten sie Additive, die mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Bei der aktinischen Strahlung kann es sich um elektromagnetische 10 Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Licht oder Röntgenstrahlung oder um Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung handeln. Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Additive sind aus dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1 bekannt.

15 Die vorstehend beschriebenen Lackadditive können auch in den erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen enthalten sein, sofern sie sich für diese Anwendungszwecke eignen, was der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens feststellen kann.

20 Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, 25 Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung 30 der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze sowie

gegebenenfalls von aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser
5 Materialien. Demnach ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt er insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der
10 industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

15

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

20

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und
25 UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

30

Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen, die im Falle von Dual Cure noch durch die
5 Bestrahlung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden kann. Hierbei können Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen angewandt werden.

- 10 Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen, sind einfach herzustellen und weisen auch unter extremen klimatischen Bedingungen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit auf. Sie sind daher
15 im Innen- und Außenbereich verwendbar.

Die aus den erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten erfindungsgemäßen Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit
20 auch über lange Zeiträume hinweg. Auch sie sind im Innen- und Außenbereich verwendbar.

- Daher zeichnen sich auch die erfindungsgemäßen grundierten und ungrundierten Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen,
25 industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit mindestens einem erfindungsgemäßen Klebstoff verklebt sind, durch besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange
30 Gebrauchsdauer, aus, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

Beispiel

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Klarlackierung

5

1. Die erfindungsgemäße Primärdispersion:

200,3 Gewichtsteile eines festen mit 3,5-Dimethylpyrazol blockierten handelsüblichen Polyisocyanats wurden in einer Lösung, bestehend aus 99
10 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 118 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 49,5 Gewichtsteilen Styrol, 106,6 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat, 7,6 Gewichtsteilen Diphenylethylen und 19 Gewichtsteilen 2,4-Diethyloctan-1,5-diol unter Rühren mit einem Laborrührer gelöst. Zu resultierenden homogenen Lösung wurden unter Rühren 35,1 Gewichtsteile des handelsüblichen Initiators
15 Perkadox® 16S der Firma Akzo Nobel Chemicals GmbH (Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat) zugegeben. Anschließend wurde zur resultierenden Lösung unter Rühren eine Lösung von 16 Gewichtsteilen des handelsüblichen Emulgators Abex® EP 110 der Firma Rhone Poulenc Surfactants & Specialties in 848,9 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser
20 zugegeben. Die Präemulsion wurde zunächst mit einem Ultraturrax während 30 Sekunden bei 10.000 U/min dispergiert und anschließend durch 5minütiges Dispergieren mittels eines Druckentspannungshomogenisators bei einem Druck von 200 bar in eine feinteilige Miniemulsion (z-mittlere Teilchengröße: 215 nm; gemessen mit einem PCS Malvern Zetasizer 1000) überführt.

25

2. Die Polymerisation der Miniemulsion 1:

Die Miniemulsion 1 wurde in einen 5 kg-Stahlreaktor überführt und während einer Stunde bei einer konstanten Temperatur von 70°C gehalten. Das
30 resultierende Miniemulsionscopolymerisat wies einen Feststoffgehalt von 40,1

Gew.-% (30 Minuten/130°C) und eine z-mittlere Teilchengröße von 247 nm (gemessen mit einem PCS Malvern Zetasizer 1000) auf. Es war völlig frei von Koagulat und absetztstabil.

5 3. Der erfindungsgemäße Klarlack:

Das Miniemulsioncopolymerisat 2 wurde durch Zugabe von 22,5 Gewichtsteilen des handelsüblichen Verdickungsmittels Collacral® VL der Firma BASF Aktiengesellschaft und 15 Gewichtsteilen des handelsüblichen Verlaufmittels
10 Byk® 348 der Firma Byk Chemie GmbH spritztfertig eingestellt.

4. Die erfindungsgemäße Klarlackierung:

Der Klarlack 3 wurde pneumatisch auf Prüftafeln, die mit einer
15 Elektrotauchlackierung, hergestellt aus einem handelsüblichen kathodischen Elektrotauchlack der Firma BASF Coatings AG (Cathoguard®), einer 13 µm starken Füllerlackierung, hergestellt aus einem handelsüblichen wäßrigen Füller der BASF Coatings AG (Ecoprime®), und einer 14 µm starken farb- und effektgebenden Basislackierung, hergestellt aus einem handelsüblichen
20 Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG (Ecostar®), beschichten waren, appliziert, während 5 Minuten bei Raumtemperatur und während 10 Minuten der 80°C abgelüftet und während 30 Minuten bei 150 °C Objekttemperatur eingebrannt. Es resultierte eine erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung mit einer von Kochern freien Klarlackierung einer Stärke von 57 µm, die einen sehr
25 guten Verlauf und einen sehr guten optischen Gesamteindruck aufwies:

4.1 Welligkeit:

Die Welligkeit der erfindungsgemäßen Klarlackierung wurde mit Hilfe der
30 Wavescan-Methode gemessen. Zu diesem Zweck wurde ein Laserstrahl unter

einem Winkel von 60° auf die Oberfläche gerichtet, und es wurde auf einer Meßstecke von 10 cm die Schwankungen des reflektierten Lichts mit Hilfe eines Meßgeräts registriert.

- 5 Im sogenannten long wave-Bereich (0,6 bis 10 mm; Beobachtungabstand: 2,5 m) wurde ein Wert von 10,4 ermittelt. Somit waren so gut wie keine Orangenhautstrukturen oder andere Störungen in der Lackierung vorhanden.

- 10 Im sogenannten short wave-Bereich (0,1 bis 0,6 mm; Beobachtungabstand: 45 cm) wurde ein Wert von 45,9 ermittelt. Somit waren, wenn überhaupt, nur wenige Feinstrukturen in dieser Größenordnung in der Oberfläche vorhanden.

4.2 Glanz und Haze:

- 15 Glanz und Haze wurden reflektometrisch unter einem Winkel von 20° mit einem Reflektometer der Firma BYK gemessen. Die erfindungsgemäße Klarlackierung wies einen Glanz von 82,7 und einen Haze von 50,6 auf und entsprach damit auch in dieser Hinsicht den Anforderungen der Praxis.

Wäßrige Primärdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Patentansprüche

1. Wäßrige Primärdispersion, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, herstellbar durch
10 radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers (A) in der Gegenwart mindestens eines polyhydroxyfunktionalisierten cyclischen und/oder acyclischen Alkans mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung wäßriger Primärdispersionen, enthaltend dispergierte und/oder emulgierte, feste und/oder flüssige Polymerpartikel und/oder dispergierte feste Kern-Schale-Partikel eines Teilchendurchmessers ≤ 500 nm, bei dem man mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (A) in der Gegenwart mindestens eines
20 polyhydroxyfunktionalisierten cyclischen und/oder acyclischen Alkans mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül in einer Mikro- oder Miniemulsion radikalisch (co)polymerisiert.
- 25 3. Primärdispersion nach Anspruch 1 und Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkan mit zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert ist.
- 30 4. Primärdispersion nach Anspruch 1 oder 3 und Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan acyclisch ist.

5. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4 und Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan primäre und/oder sekundäre, insbesondere primäre und sekundäre, Hydroxylgruppen aufweist.
6. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5 und Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionalisierten Alkane stellungsisomere Dialkyloctandiole sind.
7. Primärdispersion und Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die stellungsisomeren Dialkyloctandiole stellungsisomere Diethyloctandiole sind.
8. Primärdispersion und Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 2,7-, 3,4-, 3,5-, 3,6- oder 4,5-Diethyloctandiol ist.
9. Primärdispersion und Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein 2,4-Diethyloctandiol ist.
10. Primärdispersion und Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol ist.

11. Primärdispersion und Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol ein Diethyloctan-1,5-diol ist.
- 5 12. Primärdispersion und Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das stellungsisomere Diethyloctandiol 2,4-Diethyloctan-1,5-diol ist.
- 10 13. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 12 und Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (A) mit mindestens einem von (A) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer (B) der allgemeinen Formel I



15

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der

20 Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen; copolymerisiert wird.

- 25 14. Primärdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 13 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation in der Gegenwart mindestens eines hydrophoben Vernetzungsmittels für das aus dem Monomer (A) oder den Monomeren (A) sowie gegebenenfalls aus
- 30 den Monomeren (B) resultierende (Co)Polymerisat durchgeführt wird.

15. Primärdispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 14 und Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den dispergierten Teilchen um Kern-Schale-Partikel mit Kernen aus organischen Feststoffen und mit Schalen aus Polymerisaten, welche mindestens ein Monomer (A) und gegebenenfalls mindestens ein Monomer (B) einpolymerisiert enthalten, handelt.
- 10 16. Primärdispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 15 und Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Kerne der Kern-Schale-Partikel durch radikalische Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation hergestellt werden.
- 15 17. Verwendung der Primärdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 16 oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 16 hergestellten Primärdispersionen für die Herstellung von Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtungsmassen.
- 20 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Dichtungsmassen in der Automobil- und -reparaturlackierung, der Möbellackierung und der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating, Container Coating und Beschichtung elektrotechnischer Bauteile zum Beschichten, Verkleben und Abdichten von grundierten und ungrundierten Substraten.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/22 C08F2/44 C08F292/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 940 459 A (BASF COATINGS A.G.) 8 September 1999 (1999-09-08) cited in the application	
A	DE 196 28 143 A (BASF A.G.) 15 January 1998 (1998-01-15) cited in the application	
A	WO 99 10413 A (EASTMAN CHEM. CO.) 4 March 1999 (1999-03-04)	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

24/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01084

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 940459	A	08-09-1999	DE 19809643 A	09-09-1999
DE 19628143	A	15-01-1998	AU 3439197 A	09-02-1998
			BR 9710263 A	10-08-1999
			CN 1214054 A	14-04-1999
			WO 9802466 A	22-01-1998
			EP 0910586 A	28-04-1999
			JP 2000514485 T	31-10-2000
			US 6160049 A	12-12-2000
WO 9910413	A	04-03-1999	BR 9811372 A	29-08-2000
			BR 9811380 A	29-08-2000
			CN 1278279 T	27-12-2000
			CN 1278286 T	27-12-2000
			EP 1009774 A	21-06-2000
			EP 1021480 A	26-07-2000
			WO 9910398 A	04-03-1999
			US 6197878 B	06-03-2001
			WO 0052082 A	08-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01084

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/22 C08F2/44 C08F292/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 940 459 A (BASF COATINGS A.G.) 8. September 1999 (1999-09-08) in der Anmeldung erwähnt	
A	DE 196 28 143 A (BASF A.G.) 15. Januar 1998 (1998-01-15) in der Anmeldung erwähnt	
A	WO 99 10413 A (EASTMAN CHEM. CO.) 4. März 1999 (1999-03-04)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 940459	A	08-09-1999	DE	19809643 A	09-09-1999
DE 19628143	A	15-01-1998	AU	3439197 A	09-02-1998
			BR	9710263 A	10-08-1999
			CN	1214054 A	14-04-1999
			WO	9802466 A	22-01-1998
			EP	0910586 A	28-04-1999
			JP	2000514485 T	31-10-2000
			US	6160049 A	12-12-2000
WO 9910413	A	04-03-1999	BR	9811372 A	29-08-2000
			BR	9811380 A	29-08-2000
			CN	1278279 T	27-12-2000
			CN	1278286 T	27-12-2000
			EP	1009774 A	21-06-2000
			EP	1021480 A	26-07-2000
			WO	9910398 A	04-03-1999
			US	6197878 B	06-03-2001
			WO	0052082 A	08-09-2000